

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01B3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B H01M C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 100 141 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)) 16 May 2001 (2001-05-16) claims	1-11
X	EP 0 936 686 A (CANON KK) 18 August 1999 (1999-08-18) abstract	1,12,13, 18-23
A	US 2003/013605 A1 (OELERICH WOLFGANG ET AL) 16 January 2003 (2003-01-16) abstract	1,12
A	DE 199 13 714 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG ; GFE MET & MAT GMBH (DE)) 28 September 2000 (2000-09-28) cited in the application claims	1,12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 2004

Date of mailing of the international search report

09/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/001804

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1100141	A	16-05-2001	JP	2001143745 A	25-05-2001
			CN	1296304 A	23-05-2001
			EP	1100141 A1	16-05-2001
EP 0936686	A	18-08-1999	JP	11233106 A	27-08-1999
			EP	0936686 A1	18-08-1999
			US	6171727 B1	09-01-2001
US 2003013605	A1	16-01-2003	DE	10002117 A1	16-08-2001
			CA	2395925 A1	26-07-2001
			WO	0153195 A1	26-07-2001
			EP	1248744 A1	16-10-2002
			JP	2003520130 T	02-07-2003
DE 19913714	A	28-09-2000	DE	19913714 A1	28-09-2000
			CA	2368437 A1	05-10-2000
			WO	0058206 A1	05-10-2000
			EP	1169263 A1	09-01-2002
			JP	2002540053 T	26-11-2002
			US	2002061814 A1	23-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001804

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01B H01M C22C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 100 141 A (TOYOTA MOTOR CO LTD ; MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (JP)) 16. Mai 2001 (2001-05-16) Ansprüche	1-11
X	EP 0 936 686 A (CANON KK) 18. August 1999 (1999-08-18) Zusammenfassung	1, 12, 13, 18-23
A	US 2003/013605 A1 (OELERICH WOLFGANG ET AL) 16. Januar 2003 (2003-01-16) Zusammenfassung	1, 12
A	DE 199 13 714 A (GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG ; GFE MET & MAT GMBH (DE)) 28. September 2000 (2000-09-28) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1, 12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvazzi Delfrate, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/001804

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1100141	A	16-05-2001	JP	2001143745 A	25-05-2001
			CN	1296304 A	23-05-2001
			EP	1100141 A1	16-05-2001
EP 0936686	A	18-08-1999	JP	11233106 A	27-08-1999
			EP	0936686 A1	18-08-1999
			US	6171727 B1	09-01-2001
US 2003013605	A1	16-01-2003	DE	10002117 A1	16-08-2001
			CA	2395925 A1	26-07-2001
			WO	0153195 A1	26-07-2001
			EP	1248744 A1	16-10-2002
			JP	2003520130 T	02-07-2003
DE 19913714	A	28-09-2000	DE	19913714 A1	28-09-2000
			CA	2368437 A1	05-10-2000
			WO	0058206 A1	05-10-2000
			EP	1169263 A1	09-01-2002
			JP	2002540053 T	26-11-2002
			US	2002061814 A1	23-05-2002

Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff, der zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält, und ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs.

Ein metallhaltiger Werkstoff sowie ein Verfahren dieser Art sind bekannt (DE-A-199 13 714). In dem vorgen. Dokument ist die Speicherung von Wasserstoff mittels Metallhydriden beschrieben worden. Es ist bekannt, daß Wasserstoff an sich ein idealer Träger von Energie ist, da bei seiner Rückumwandlung in Energie ausschließlich Wasser entsteht. Wasserstoff selbst kann mit Hilfe elektrischer Energie aus Wasser hergestellt werden.

Durch diesen gewissermaßen idealen Energieträger Wasserstoff ist es möglich, mit elektrischer Energie an be-

stimmten Orten, wo sie produziert wird, einen Wasserstoffspeicher zu hydrieren, d.h. zu laden, diesen an andere Orte zu transportieren und dort, wo ein Energiebedarf besteht, zu dehydrieren, d.h. zu entladen, und die freiwerdende Energie für den gewünschten Zweck zu nutzen, wobei bei der Rückumwandlung wiederum Wasser entsteht. Ein Problem stellt sich bei der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger aber immer noch, das zwar bisher schon einer für viele Zwecke brauchbaren Lösung zugeführt wurde, für bestimmte Zwecke aber der bisher beschrittene bzw. angebotene Lösungsweg noch nicht ausreichend ist.

Bei der Speicherung von Wasserstoff mittels Metallhydriden, wie es in dem obigen Dokument beschrieben ist, wird der Wasserstoff chemisch gebunden und ein entsprechendes Metallhydrid gebildet. Durch Energiezufuhr, d.h. durch die Erwärmung des Metalls, wird der Wasserstoff wieder freigegeben, so daß die Reaktion vollständig reversibel ist. Ein Nachteil der Speicherung von Wasserstoff mittels eines Metallhydrids ist die verhältnismäßig geringe Reaktionsgeschwindigkeit, die Speicherzeiten von mehreren Stunden zur Folge hatte. Bei dem oben beschriebenen gattungsgemäßen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff war zur Beschleunigung der Hydrierung oder der Dehydrierung ein Katalysationsmittel in Form eines Metalloxides hinzugegeben worden, womit eine außerordentlich hohe Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beim Laden und Entladen erreicht worden ist, was für viele Anwendungsfälle schon zu sehr brauchbaren Lösungen für den Normaleinsatz geführt hatte. Für bestimmte Einsatzfälle ist auch der gattungsgemäße metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoff, der ein Katalysationsmittel in Form eines Metalloxides enthält, immer noch nicht ausreichend im Hinblick auf eine angestrebte bzw. notwendige Reaktionsgeschwindigkeit beim Hydrieren und Dehydrie-

ren, zumal Katalysationsmittel auf der Basis von Nitriden, Oxiden und Karbiden aufgrund ihrer zum Teil hohen Dichten eine gewichtsbezogene Speicherkapazität des wasserstoffspeichernden Werkstoffs reduzieren.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen metallhaltigen Werkstoff, wie ein Metall, eine Metallegierung, eine intermetallische Phase, Verbundwerkstoffe aus Metallen sowie entsprechende Hydride zu schaffen, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeit beim Hydrieren und Dehydrieren gegenüber der entsprechenden Fähigkeit derartiger Metalle, Metallegierungen, intermetallische Phasen, Verbundwerkstoffen aus Metallen sowie entsprechender Hydride, auch wenn diese Katalysationsmittel in Form von Metallhydriden enthalten, nochmals deutlich zu verbessern, so daß diese auch als Energiespeicher nutzbar sind, bei denen es auf sehr schnelle Energieaufnahme bzw. Energieabgabe ankommt bzw. ein extrem schnelles Hydrieren und Dehydrieren möglich ist, wobei ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs wie eines Metalls, einer Metallegierung, einer intermetallischen Phase sowie eines Verbundwerkstoffes aus diesen Materialien einfach und kostengünstig durchführbar sein soll, so daß derart hergestellte Werkstoffe in großtechnischem Maße als wasserstoffspeicher kostengünstig eingesetzt werden können, bei denen die technisch sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung und Dehydrierung gewährleistet ist.

Gelöst wird die Aufgabe bezüglich des metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs dadurch, daß das Katalysationsmittel ein Metallkarbonat ist.

Dabei wurde sich der Umstand zu Nutze gemacht, daß im Vergleich zu reinen Metallen Metallkarbonate spröde

sind, wodurch eine noch kleinere Partikelgröße als bisher erreicht wird und eine noch homogenere Verteilung im erfindungsgemäßen Werkstoff erreichbar ist, was zur Folge hat, daß die Reaktionskinetik gegenüber der Verwendung von metallischen Katalysationsmitteln wesentlich erhöht wird. Ein weiterer wesentlicher Vorteil ist der, daß Metallkarbonate regelmäßig sehr viel preisgünstiger bereitstellbar sind als Metalle bzw. Metallegierungen, so daß auch das erfindungsgemäß angestrebte Ziel einer preisgünstigen großtechnischen Bereitstellbarkeit der erfindungsgemäßen Speicherwerkstoffe erreicht wird.

Die Vorteile von Metallkarbonaten als Katalysationsmittel im Vergleich zu anderen Katalysationsmitteln sind auch eine schnellere Kinetik als mit allen anderen Katalysationsmitteln erreichbar, ein besseres Verhältnis von Aktivität zu Gewicht und, wie schon erwähnt, eine kostengünstigere Bereitstellbarkeit als Metalle.

Gem. einer vorteilhaften Ausgestaltung des metallhaltigen Werkstoffs besteht das Metallkarbonat aus Gemischen von Metallkarbonaten, d.h. es ist grundsätzlich möglich, für bestimmte Anwendungszwecke verschiedene Metallkarbonate im gleichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff als Katalysationsmittel einzusetzen, womit bei bestimmten quantitativ und qualitativ wählbaren Gemischen eine nochmalige Verbesserung der Reaktionskinetik erreicht wird.

Ebenso ist es für bestimmte Anwendungsfälle vorteilhaft, das Metallkarbonat aus Mischkarbonaten von Metallen bestehen zu lassen, was ebenfalls bei bestimmten qualitativen und quantitativen Mischverhältnissen und Mischbestandteilen zu einer Erhöhung der Reaktionskinetik beim Hydrieren und beim Dehydrieren des wasserstoffspeichernden Werkstoffs führt.

Es war voranstehend dargelegt worden, daß Metall im Sinne der erfindungsgemäßen Gattung des wasserstoffspeichernden Werkstoffs auch begrifflich Metallegierungen, intermetallische Phasen, Verbundwerkstoffe aus Metallen sowie entsprechende Hydride umfassen soll.

Vorzugsweise ist der metallhaltige Werkstoff aber für bestimmte Anwendungsfälle derart gewählt, daß das Metallkarbonat ein Karbonat eines elementaren Metalls ist. Zudem können vorzugsweise grundsätzlich die Metallkarbonate das jeweilige Karbonat der Metalle Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Fr, Ra, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw sein.

Es ist aber auch vorteilhafterweise möglich, das Metallkarbonat derart zu wählen, daß es das Karbonat der Metalle oder Metallgemische der Seltenen Erden ist.

Gem. einer weiteren vorteilhaften anderen Ausgestaltung der Erfindung wird das Metallkarbonat durch unterschiedliche Metallkarbonate des gleichen Metalls gebildet, wodurch auch speziellen Anwendungsbereichen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs Rechnung getragen werden kann, um bestimmten Anforderungen an die zu erreichen gewünschte Reaktionskinetik zu genügen.

Schließlich ist es vorteilhaft, dem metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur zu geben, womit die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung bzw. der Dehydrierung des metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs nochmals erhöht werden kann.

Das Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs zur Lösung der o.g. Aufgabe, die gleichermaßen auch für das Herstellungsverfahren gilt, zeichnet sich dadurch aus, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird, bzw. werden.

Dadurch wird vorteilhafterweise ein Pulver aus dem metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel erhalten, so daß sich eine optimierte Reaktionsoberfläche und eine sehr vorteilhafte Defektstruktur im Gesamtvolumen des wasserstoffspeichernden Werkstoffs ergibt und darin eine gleichmäßige Verteilung des Katalysationsmittels möglich wird.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich dadurch, daß der Mahlvorgang in Abhängigkeit vom metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel zeitlich unterschiedlich lang durchgeführt wird, so daß, je nach zeitlicher Länge, die angestrebte optimale Oberfläche des wasserstoffspeichernden Werkstoffs und die angestrebte optimale Verteilung des Katalysationsmittels in diesem erreicht werden kann. Das Mahlen des Katalysationsmittels und das Mahlen des metallhaltigen Werkstoffs kann unterschiedlich lang gewählt werden und wird derart gewählt, daß der Pulverisierungsgrad des metallhaltigen Werkstoffs optimal an den gewünschten Pulverisierungsgrad des Katalysationsmittels angepaßt werden.

Es ist auch gem. einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens möglich, daß der metallhaltige Werkstoff zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des Katalysationsmittels dazu der Mahlvorgang bezüglich des metallhaltigen Werkstoffs und des Katalysationsmittels fortgesetzt wird, es ist

aber auch vorteilhafterweise möglich, daß zunächst das Katalysationsmittel dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des metallhaltigen Werkstoffs dazu der Mahlvorgang bezüglich des Katalysationsmittels und des metallhaltigen Werkstoffs fortgesetzt wird.

Die vorangehend beschriebenen unterschiedlichen Modifikationen der Verfahrensführung werden jeweils gewählt in Abhängigkeit des Grades der Pulverisierung des Katalysationsmittels und des Pulverisierungsgrades metallhaltigen Werkstoffs, die entscheidend für eine optimal mögliche Reaktionskinetik in Abhängigkeit des gewählten Metalls i.V.m. dem geeignet dazu gewählten Katalysationsmittel ist.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß es prinzipiell möglich ist und im Rahmen der Erfindung liegt, daß vorteilhafterweise der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel (von Anfang an) bis zum Erreichen des vorbestimmten Pulverisierungsgrades gemeinsam gemahlen werden.

Die Dauer des Mahlvorganges, die auch wiederum in Abhängigkeit des wasserstoffspeichernden Metalls und in Abhängigkeit des gewählten Katalysationsmittels gewählt werden kann, liegt, wie Versuche ergeben haben, im unteren Bereich schon im Bereich von wenigen Minuten, um für eine bestimmte Auswahl des wasserstoffspeichernden Werkstoffs und des Katalysationsmittels eine optimale Reaktionskinetik zu erreichen. Vorzugsweise ist die Dauer des Mahlvorganges somit im Bereich von wenigstens 1 Min. bis zu einer Dauer von 200 Std. liegend.

So ist bspw. eine besonders gute Reaktionskinetik schon bei 20 Std. des Mahlens eines Katalysationsmittels in Form von MnCO_3 möglich.

Um zu verhindern, daß während des Mahlvorganges des metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs und/oder des Katalysationsmittels diese mit dem Umgebungsgas reagieren, in dem der Mahlvorgang vonstatten geht, wird der Mahlvorgang vorteilhafterweise unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei das Inertgas vorzugsweise Argon ist, aber auch prinzipiell Stickstoff sein kann. Es sei aber darauf hingewiesen, daß das Verfahren grundsätzlich auch unter einer Atmosphäre aus Umgebungsluft durchgeführt werden kann in Abhängigkeit der ausgewählten Art des dem metallhaltigen Werkstoffs zugrunde liegenden Metalls (im Sinne der obigen Definition) und in Abhängigkeit des gewählten Katalysationsmittels. Metallkarbonate können auch durch Mahlen mit organischen Lösungsmitteln in situ hergestellt werden.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die beiden Figuren zusammenfassend im einzelnen dargestellt. Darin zeigen:

Fig. 1 einen Vergleich der Wasserstoffabsorptionskinetik von Magnesium mit 1 mol% MnCO_3 mit einer Mahlzeit von 20 Std. und 1 mol% Cr_2O_3 mit einer Mahlzeit von 100 Std. bei einer Temperatur von 300°C und einem Wasserstoffdruck von 8,4 bar und

Fig. 2 einen Vergleich der Wasserstoffdesorptionskinetik von Magnesium mit 1 mol% MnCO_3 und einer Mahlzeit von 20 Std. und 1 mol% Cr_2O_3 mit einer Mahlzeit von 100 Std. bei einer Temperatur von 300°C im Vakuum.

Der metallhaltige, wasserstoffspeichernde Werkstoff wird als Wasserstoffspeicher, der geladen und entladen werden kann, genutzt. Der chemisch-physikalische Vorgang der

Speicherung von Wasserstoff ist die Hydrierung des Werkstoffs und bei der Entladung die Dehydrierung. Zur Beschleunigung der Hydrierung und der Dehydrierung wird als Katalysationsmittel ein Metallkarbonat eingesetzt. Der metallhaltige wasserstoffspeichernde Werkstoff wird in pulverförmiger Form benötigt, um eine extrem große Reaktionsoberfläche zur Verfügung zu haben. Gleiches gilt prinzipiell auch für das Katalysationsmittel in Form des Metallkarbonats. Der Gehalt an Katalysationsmittel kann beispielsweise 0,005 mol% bis 20 mol% betragen.

Um den eigentlichen metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel in pulverförmiger Form vorliegen zu haben, wird bzw. werden das Katalysationsmittel und/oder der metallhaltige Werkstoff einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen.

Unter Bezugnahme auf die Fig. 1 ist ersichtlich, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysationsmittels in Form eines Metallkarbonats, im vorliegenden Falle der Zusammensetzung MnCO_3 , eine sehr viel schnellere Wasserstoffabsorptionskinetik erreicht wird als mit den besten bisher benutzten oxydischen Katalysatoren, wie sie bspw. in der auf die gleiche Anmelderin zurückgehenden DE-A-199 13 714 beschrieben sind. Dort werden die besagten metalloxidischen Katalysationsmittel eingesetzt. Darüber hinaus wird aufgrund der geringeren Dichte der erfindungsgemäßen Katalysationsmittel auf der Basis von Metallkarbonaten eine um mehr als 20 % höhere reversible Speicherkapazität erreicht. Zudem ist es mit dem erfindungsgemäßen Katalysationsmittel auf der Basis von Metallkarbonaten möglich, die Hydrierung des metallhaltigen, wasserstoffspeichernden Werkstoffs bei Temperaturen durchzuführen, die erheblich geringer sind als im Vergleich zu katalysierten Reaktionen auf der Basis von Ka-

talysationsmitteln metalloxidischer Art und noch stärker reduziert sind im Vergleich zu nichtkatalysierten Reaktionen überhaupt.

Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

Patentansprüche

1. Metallhaltiger, wasserstoffspeichernder Werkstoff, der zu seine Hydrierung oder Dehydrierung ein Katalysationsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel ein Metallkarbonat ist.
2. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkarbonat aus Gemischen von Metallkarbonaten besteht.
3. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkarbonat aus Mischkarbonaten von Metallen besteht.
4. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkarbonat ein Karbonat eines elementaren Metalls ist.

5. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkarbonat das Karbonat der Metalle Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Fr, Ra, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw ist.

6. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkarbonat das Karbonat der Metalle oder Metallgemische der Seltenen Erden ist.

7. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallkarbonat durch unterschiedliche Metallkarbonate des gleichen Metalls gebildet wird.

8. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Karbonat in situ aus dem Speicherwerkstoff durch Zugabe von einem organischen Lösemittel gebildet wird.

9. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dieser eine nanokristalline Struktur aufweist.

10. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur aufweist.

11. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Karbonatgehalt zwischen 0,005 mol% und 20 mol% liegt.

12. Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen wasserstoffspeichernden Werkstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang in Abhängigkeit vom metallhaltigen Werkstoff und/oder dem Katalysationsmittel zeitlich unterschiedlich lang durchgeführt wird.

14. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des Katalysationsmittels dazu der Mahlvorgang bezüglich des metallhaltigen Werkstoffs und des Katalysationsmittels fortgesetzt wird.

15. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend nach Zugabe des metallhaltigen Werkstoffs dazu der Mahlvorgang bezüglich des Katalysationsmittels und des metallhaltigen Werkstoffs fortgesetzt wird.

16. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel jeweils getrennt einem Mahlvorgang unterworfen und nachfolgend gemischt werden.

17. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und das Katalysationsmittel gemeinsam gemahlen werden.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von 1 Min. bis zu 200 Std. liegt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von 20 Std. bis 100 Std. liegt.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas Argon ist.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter Zugabe eines organischen Lösemittels erfolgt.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 19, 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter einer CO und/oder CO₂-haltigen Atmosphäre durchgeführt wird.

Fig. 1

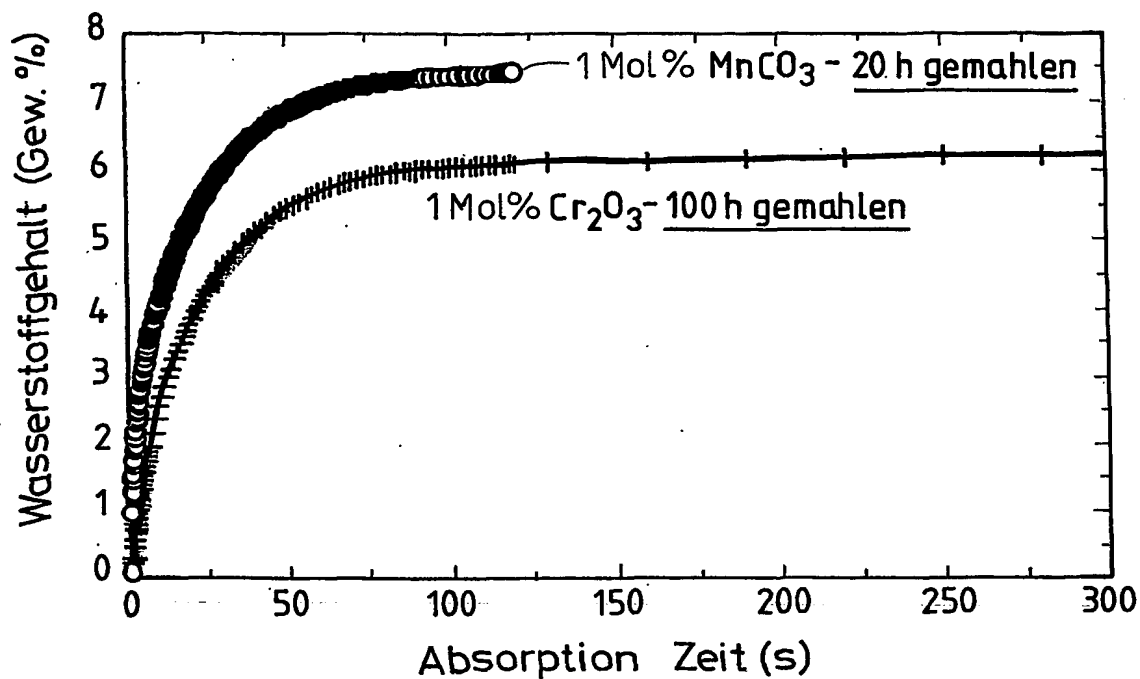


Fig. 2

